

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



RECEIVED
AUG 17 2001
TECH. CENTER 1600/2900

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Wolfgang BEILFUSS et al.
Appl. No.: 09/734,646 Group: 1614
Filed: December 13, 2000 Examiner: UNKNOWN
For: BACTERICIDAL AND FUNGICIDAL LIQUID
PREPARATIONS FOR INDUSTRIAL PRODUCTS

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Date: August 15, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

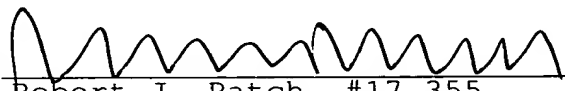
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
GERMAN	199 61 621.3	December 13, 1999

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 25-0120 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

By 
Robert J. Patch, #17,355

745 South 23rd Street, Suite 200
Arlington, Virginia 22202
(703) 521-2297

Attachment



TECH CENTER 1600/2900

RECEIVED
AUG 17 2001

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 61 621.3

Anmeldetag: 13. Dezember 1999

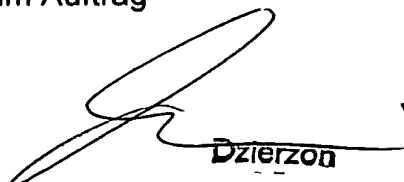
Anmelder/Inhaber: Schülke & Mayr GmbH, Norderstedt/DE

Bezeichnung: Bakterizide und fungizide flüssige Zubereitungen für technische Produkte

IPC: A 01 N, A 61 L und B 27 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Dezember 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Dzierzon

UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D - 22607 HAMBURG

Schülke & Mayr GmbH
Robert-Koch-Str. 2

22851 Norderstedt

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS

DR. ULRICH GRAF STOLBERG (- 1998)
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD von KAMEKE
DIPL.-BIOL. INGEBORG VOELKER
DR. PETER FRANCK
DR. GEORG BOTH
DR. ULRICH-MARIA GROSS
DR. HELMUT van HEESCH
DR. JOHANNES AHME
DR. HEINZ-PETER MUTH
DIPL.-ING. LARS MANKE
DR. MARTIN WEBER-QUITZAU
DR. BERND JANSSEN
DR. ALBRECHT von MENGES

RECHTSANWALT
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEY
DR. FRANK DETTMANN

P 51831 vH/wi/wo
Dezember 1999

Bakterizide und fungizide flüssige Zubereitungen
für technische Produkte

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen für den Einsatz in technischen Produkten, welche diese Produkte über längere Standzeiten gegen Bakterien- und Pilzbefall schützen. Diese Zusammensetzungen sind insbesondere selbst stabil und enthalten mindestens ein bakterizides N-Formal, mindestens ein Fungizid und mindestens einen Stabilisator. Die Erfindung betrifft weiterhin technische Produkte, denen diese Zusammensetzungen zugegeben worden sind.

Konservierungsmittel mit mikrobizider Wirkung für den Einsatz in technischen Produkten wie etwa Kühlschmierstoffen, wassergemischten Kühlschmierstoffen, technischen Emulsionen und anderen wasserbasierenden technischen Produkten, aber auch in Haushaltsprodukten wie z.B. Reinigungsprodukten oder Kosmetika wie beispielsweise Körperpflegemitteln, Desinfektionsmitteln und Mitteln zur Behandlung von Saatgut werden den zu konservierenden Produkten im allgemeinen bei Bedarf in Form von Konzentraten in geringer Menge zugesetzt.

Die Konservierungsmittel schützen diese Produkte gegen Bakterien- und Pilzbefall und tragen zu langen Standzeiten und langer Ver- und Anwendbarkeit von technischen sowie Haushalts- und kosmetischen Produkten bei.

An die Konservierungsmittel werden während ihrer Herstellung, Lagerung und ihrer Anwendung bestimmte Anforderungen gestellt, die sich unter anderem aus der Art und Weise ihrer Zugabe zu den genannten Produkten in Form von Konzentraten ergeben. Diese Konzentrate sollen selbst bei langen Standzeiten hinreichend stabil sein.

Bekannte bakterizide Wirkstoffe, die derzeit häufig eingesetzt werden, sind N-Formale, die neben der bioziden - insbesondere bakteriziden - eine (erwünschte) alkalisierende und Puffer-Wirkung besitzen. N-Formale sind Reaktionsprodukte von Aldehyden mit Aminen. Diese N-Formale wirken als Aldehyd-Depot-Verbindungen. Um eine mikrobizide Breitbandwirkung zu erreichen, ist es jedoch notwendig, die fungizide Wirkung der N-Formal-haltigen Zusammensetzungen bzw. technischen Produkte zu verbessern. Häufig findet man aber Unverträglichkeiten zwischen N-Formalen und Fungiziden, die sich in der Abnahme des Wirkstoffgehaltes mit der Folge einer unzureichenden Wirksamkeit äußern. Diese Probleme treten unabhängig davon auf, ob die Komponenten N-Formal und Fungizid den technischen Produkten gleichzeitig oder getrennt zugegeben werden, d.h. bei Lagerung des Konservierungsmittels und im damit behandelten Produkt.

Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die Stabilität von Zusammensetzungen zu verbessern, die bakterizide N-Formale und Fungizide enthalten.

Die DE 197 05 085 A1 beschreibt algizide und fungizide Konservierungsmittel, die ein Pyrithion, ein algizides Triazin und ein fungizides Derivat von Benzimidazol oder Thiophen umfassen.

Die GB 2 274 779 A beschreibt verdünnte fungizide Zusammensetzungen zur Anwendung in Aerosolen, die aus einer aromatischen schwefelhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus einer aromatischen schwefelhaltigen Verbindung und einem Triazin bestehen. In den Vergleichsbeispielen sind die Nachteile dieser Zusammensetzungen den erfindungsgemäßen Additivmischungen gegenübergestellt.

Die DE 197 22 858 offenbart Zusammensetzungen mit bakterizider und fungizider Wirkung, die eine Formaldehyd-Depot-Verbindung und eine Iodpropinyl-Verbindung umfaßt und weiterhin Isothiazolone oder 2-Mercaptopyridin-N-oxid enthalten können.

Die DE 195 34 532 C2 offenbart als Stabilisatoren für Isothiazolone 2-Mercaptopyridin-N-oxid sowie entsprechende Salze und milde Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxid oder t-Butylhydroperoxid.

Bei dem Versuch, einsatzfähige Zubereitungen gemäß dem Stand der Technik zu formulieren, erhält man aber inhomogene oder instabile Lösungen schon nach kurzen Lagerzeiten. Diese Inhomogenitäten erschweren eine genaue Dosierung der Zusammensetzung oder machen diese unmöglich, dies gilt insbesondere für N-Formal-Zusammensetzungen. Eine getrennte Zugabe von Wirkstoff und Stabilisator ist zwar möglich, in der Praxis aber nicht erwünscht und anlagen- und arbeitsaufwendig sowie fehleranfällig.

Auf der anderen Seite ist in Zusammensetzungen, die zwingend das Vorhandensein von mehr als drei Komponenten als primäre Wirkstoffe vorschreiben, die Möglichkeit eingeschränkt, in breiten Konzentrationsbereichen mischen zu können, außerdem sind die Kosten erheblich höher.

Demgemäß liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Additivmischungen für Kühlschmiermittelprodukte zur Verfügung zu stellen, welche N-Formale als bakterizide Wirkstoffe sowie

weiterhin Fungizide enthalten, die technische Produkte vor mikrobiellem Angriff schützen und die Haltbarkeit und Standzeit der technischen Produkte verbessern. Der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sollen selbst hinreichend langzeitstabil und unter Praxisbedingungen lagerfähig und haltbar sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin, N-Formal und Fungizid enthaltende Zusammensetzungen so zu formulieren, daß sie einfach zu handelsüblichen technischen Produkten, z.B. durch Zugabe einer flüssigen Zubereitung, dosiert werden können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, wirksame technische Produkte zur Verfügung zu stellen, die sich gegenüber dem Stand der Technik dadurch auszeichnen, dass sie eine erhöhte Standzeit und eine verbesserte Wirksamkeit aufweisen.

Weiterhin war es eine Aufgabe, Zusammensetzungen zu entwickeln, die das Vorhandensein von möglichst wenigen verschiedenen Wirkstoffkomponenten zwingend vorschreiben, wobei die Langzeitstabilität und die hohe Wirksamkeit erhalten bleiben sollten.

Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Gemäß Patentanspruch 1 ist die stabile mikrobizide Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein bakterizides N-Formal, mindestens ein Fungizid und mindestens einen Stabilisator umfasst.

Die technischen Produkte enthalten neben den üblichen Bestandteilen eine erfindungsgemäße Additivmischung. Die Additivmischung wird den technischen Produkten, insbesondere Pflanzenschutzmitteln, Mitteln zur Behandlung von Saatgut, technischen Konservierungsmitteln, insbesondere Gebindekonservierungsmitteln, Kühlschmierstoffadditiven, Brennstoffadditiven, Desinfektionsmitteln, insbesondere schaumarmen Desinfektionsmitteln, Mitteln zur Bekämpfung von Schnittwunden, Parasiten und Pflanzen, Mitteln zur Behandlung von Pflanzenschnittwunden, Filmkonservierungsmitteln für den Außen- und insbesondere den Innenbereich,

Desinfektionsmitteln in Bereichen, in denen mit verstärktem Pilzbefall zu rechnen ist, und Holzschutzmitteln, in einer Konzentration größer 0,01 Gew.-%, vorzugsweise größer 0,05 Gew.-% und insbesondere größer 0,10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des technischen Produktes, zugesetzt. Beispielsweise werden 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,10 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des technischen Produktes, zugesetzt. Die Komponenten der Zusammensetzung können getrennt voneinander, insbesondere zeitlich getrennt voneinander, in die technischen Produkte eingearbeitet werden, wobei die Komponenten der Zusammensetzung (oder die Zusammensetzung) unter kontrollierter Wärmezufuhr eingearbeitet werden können (kann).

Die erfindungsgemäßen N-Formale sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd (z.B. p-Formaldehyd), Acetaldehyd oder Propionaldehyd, insbesondere Formaldehyd und p-Formaldehyd, und Aminen, z.B. primären oder sekundären Aminen, bevorzugt Alkanolaminen und Oxazolidinen (z.B. Monoethanolamin, Isopropanolamin, 3-Aminopropanol-1, 5-Methyloxazolidin). Das N-Formal ist in der erfindungsgemäßen Additivmischung im allgemeinen in einer Konzentration von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 90 Gew.-%, z.B. 50 Gew.-% oder 90 Gew.-%, enthalten.

Besonders bevorzugte N-Formale sind Grotan BK (2,2',2''-(Hexahydro-1,3,5-triazin-1,3,5-triyl)triethanol) und Mar 71 (3,3'-Methylenbis-(5-methyloxazolidin)).

Die in der erfindungsgemäßen Additivmischung verwendeten Fungizide schließen Isothiazolone ein, insbesondere die Isothiazolone, die aus der eingangs erwähnten DE 195 34 532 C2 bekannt sind. Bevorzugte Beispiele für Isothiazolone sind Kathon 893 T (2-n-Octyl-2H-isothiazolin-3-on), Kathon 893 (45%ige Lösung von 2-n-Octyl-2H-isothiazolin-3-on in 1,2-Propylenglykol), Benzisothiazolon, Kathon 886 (14%ige wäßrige Lösung einer 5:1-Mischung aus 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-

4-isothiazolin-3-on) oder Zonen-Fex (Mischung aus 10% 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 1% 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, 62,3% Ethylenglykol und 26,7% Ethylenglykoldiacetat).

Das Fungizid ist in der erfindungsgemäßen Additivmischung in einer Konzentration von 0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, z.B. 8 Gew.-%, enthalten.

Der Stabilisator kann ebenfalls mikrobizid wirken. Als Stabilisatoren oder Stabilisatorgemische in der erfindungsgemäßen Additivmischung sind 2-Mercaptopyridin-N-oxid sowie entsprechende Salze, bevorzugt Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, wie z.B. Pyrion-Na (40%ige wässrige Lösung von 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz), 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Metallsalz-Komplexe wie Zink-Pyrithion (z.B. als 48%ige wässrige Dispersion), 2,2'-Dithio-bis(pyridin-N-oxid) (Pyriondisulfid), 2-Mercaptobenzothiazol, 2-(Thiocyanomethyl)-thiobenzothiazol, NaBrO₃ sowie Mischungen derselben geeignet. Insbesondere sind Pyrion-Na, Zinkpyrithion, Pyriondisulfid, NaBrO₃, und 2-Mercaptobenzothiazol bevorzugt, z.B. auch ein Gemisch aus Pyrion-Na und NaBrO₃. Der Stabilisator ist in der erfindungsgemäßen Additivmischung in einer Konzentration von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, z.B. 8 Gew.-%, enthalten.

Weiterhin kann in der erfindungsgemäßen Additivmischung Lösungsmittel und/oder Lösungsvermittler enthalten sein, z.B. Alkohol, Ether, Glykol, Glykolmonoether, Glykoldiether, Polyol, Polyolmonoether, vollständig oder unvollständig verethertes Polyol und/oder Mischungen derselben, bevorzugt Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, Propylenglykol-1,2, 1-Methoxypropanol-2, Butyldiglykol und Dipropylenglykol. Vorzugsweise werden Flüssig-Additivmischungen mit einem hohen Wirkstoffanteil (z.B. > 50 Gew.-%, bevorzugt > 65 Gew.-%, insbesondere > 75 Gew.-%) und dementsprechend einem vergleichsweise geringen Lösungsmittel/-Lösungsvermittleranteil (z.B. < 50 Gew.-%, bevorzugt < 35 Gew.-%,

insbesondere < 25 Gew.-%) beansprucht. Die Additivmischung kann weiterhin in flüssig-viskoser oder pastöser Form vorliegen.

Vorzugsweise sind die Zusammensetzungen wasserfrei oder zumindest wasserarm.

Weiterhin kann die Zusammensetzung Komplexbildner enthalten, z.B. Phosphate und Polyphosphate, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitriloessigsäure, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure, Gluconsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Polyoxycarbonsäure, Tris(aminomethyl)phosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Ethylendiamindisuccinsäure, Ethylendiamindiglutarsäure, Iminodisuccinsäure, Polyasparginsäure und Methylglycindiessigsäure sowie entsprechende Salze der genannten Säuren oder Mischungen der Komplexbildner.

Außerdem können Korrosionsschutzmittel, bevorzugt Phosphonobutantricarbonsäure und ihre Salze, Derivate des Triazols, z.B. Benzotriazol und Methylbenzotriazol, Irgamet 42 (2,2'-[[(Methyl-1H-benzotriazol-1-yl)methyl]imino]bisethanol), Irgamet 39 (N,N-Bis(2-ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzotriazol-1-methylamin), und Carbonsäurederivate, z.B. DiACID 1550 (5(oder6)-Carboxy-4-hexylcyclohex-2-en-1-octansäure), enthalten sein.

Gegebenenfalls können weitere mikrobizide Wirkstoffe, insbesondere O-Formale, Zusatzstoffe, insbesondere Phenole, und/oder Hilfsstoffe zur Additivmischung zugegeben werden. Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Additivmischung jedoch frei von Iodpropinylverbindung und Derivat von Benzimidazol oder Thiophen.

Die Herstellung der Additivmischungen erfolgt durch einfaches Mischen, z.B. wird das N-Formal vorgelegt, der Stabilisator (z.B. Pyrion-Na, 40%ig in Wasser oder bevorzugt wasserfrei) wird unter Rühren gelöst und gegebenenfalls werden die Lösungsmittel

und/oder Lösungsvermittler homogen eingerührt. Das Fungizid wird anschließend unter Rühren zugegeben. Gegebenenfalls können aufgetretene leichte Trübungen abgetrennt, z.B. abfiltriert werden, z.B. innerhalb von 4, 10 oder 24 Stunden nach dem Zusammengeben.

Vorzugsweise werden die Konzentrate während des Zusammengebens oder nach dem Zusammengeben einer kontrollierten Wärmebehandlung unterzogen, die zu einer Verbesserung der Stabilität der Additivmischungen beiträgt. So kann beispielsweise für 5 min bis 3 Stunden auf eine Temperatur zwischen 40 °C und 100 °C, bevorzugt für 10 min bis 2 Stunden auf eine Temperatur zwischen 50 °C und 90 °C, insbesondere für 20 min bis 1,5 Stunden auf eine Temperatur zwischen 65 °C und 85 °C, z.B. 1 Stunde lang auf 80 °C, erwärmt werden. Weiterhin kann die Zusammensetzung für einige Monate, wie z.B. 3 Monate, bei einer Temperatur von 20 °C bis 50 °C, insbesondere 30 °C bis 40 °C, gelagert werden.

Erfindungsgemäß wurde überraschend gefunden, daß

- a. N-Formal-haltige Zusammensetzungen langzeitstabilisiert werden können,
- b. Zusammensetzungen, die N-Formal und Fungizide umfassen, bereits durch Zugabe einer einzigen stabilisierenden Komponente langzeitstabilisiert werden können,
- c. eine Wärmebehandlung der Zusammensetzungen deren Langzeitstabilität dramatisch verbessert.

Die Additivmischung ist gut dosierbar und auch unter Praxisbedingungen, d.h. bei 10 °C bis 40 °C, für einige Monate bis einige Jahre lagerfähig und haltbar. Vorteilhaft ist auch die gute Handhabbarkeit der Additivmischung, verglichen mit der Lagerung, Vorbereitung und Zudosierung von in Zwei-Komponenten-Systemen vorliegenden Wirkstoffen und Stabilisatoren.

Die erhöhte Stabilität der erfindungsgemäße Additivmischungen zeigt sich insbesondere in der geringeren bzw. vernachlässigbaren Neigung zur Bildung von Bodensätzen und Trübungen.

Die erfindungsgemäßen Additivmischungen können technischen Produkten wirkungsvoll zugesetzt werden, so dass deren Haltbarkeit und die Standzeit der fertigen technischen Produkte, im Vergleich zu bekannten Systemen, verbessert wird.

Der erzielte überraschende und z.T synergistische Effekt bei der Verwendung einer erfindungsgemäßen Additivmischung in technischen Produkten wird durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

Beispiele

Prozentangaben erfolgen in Gew.-%.

In den folgenden Beispielen bezeichnet

N-Formal	Mar 71	3,3'-Methylenbis-(5-methyloxazolidin)
	Grotan BK	2,2',2''-(Hexahydro-1,3,5-triazin-1,3,5-triyl)triethanol
Fungizid	Kathon 893	eine 45%ige 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on-Lösung in 1,2-Propylenglykol
	Kathon 886	eine 14%ige wäßrige Lösung eines 5:1-Gemisches von 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on
Stabilisator	Pyrion-Na	eine 40%ige wässrige 2-Mercaptopyridin-N-oxid-Natriumsalz-Lösung

Beispiel 1

Erhöhung der Stabilität einer Mischung aus N-Formal Grotan BK und Fungizid Kathon 893 durch Zusatz des Stabilisators Pyrion-Na

	A (Gew.-Teile)	B (Gew.-Teile)
Grotan BK wasserfrei	55,65	55,65
Kathon 893	17,0	17,0
Na-Pyrion 40 %	-	13,9
Summe	72,65	86,55

Im Beispiel A wurde Grotan BK (wasserfrei) mit Kathon 893 gemischt, wobei eine Lösung entsteht, die sich bereits nach 3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur eintrübt und starke Bodensätze bildet. Im Beispiel B wurde Pyrion-Na in Grotan BK eingerührt, und dann Kathon 893 zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung, die selbst nach dreimonatiger Lagerung bei Raumtemperatur keine Bodensätze bildet.

Lösung A ist nach Herstellung und Lagerung bei 40 °C bereits nach 24 h stark trüb mit Bodensatz. Im Gegensatz dazu ist Lösung B nach Herstellung und Lagerung bei 40°C auch noch nach 3 1/2 Monaten klar und frei von Bodensatz.

Ergebnis:

Ein Zusatz von Stabilisator Pyrion-Na stabilisiert erfindungsgemäß eine Zubereitung aus N-Formal Grotan BK (wasserfrei) und Fungizid Kathon 893.

Beispiel 2

Bessere Stabilität der erfindungsgemäßen Zubereitungen gegenüber Mischungen aus N-Formal und Stabilisator bzw. Fungizid und Stabilisator

- A 89% N-Formal Mar 71 und 11% Stabilisator Pyrion-Na (40%ig in Wasser) wurden gemischt. Die sofort gelbe, opake Lösung ist nach 3 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur schwach opak mit einem voluminösen Niederschlag.
- B 24,5% Fungizid Kathon 893, 17,5% Stabilisator Pyrion-Na (40%ig in Wasser) und 58% Phenoxypropanole wurden gemischt. Die zunächst klare, gelb-braune Lösung bildet nach Lagerung bei Raumtemperatur nach ca. 4 Monaten einen kristallinen Niederschlag (ca. 5 %) in gelber Lösung.
- C 46,8 % N-Formal Mar 71, 17,0 % Fungizid Kathon 893, 13,4 % Stabilisator Pyrion-Na und 22,8 % 1,2-Propylenglykol wurden 1 Stunde lang auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlung erhält man eine klare, gelb-braune Lösung. Nach 4 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur ist diese Lösung unverändert klar gelb-braun.

Ergebnis:

Die Stabilität einer Kombination aus dem N-Formal Mar 71 und Stabilisator (A) wird durch Zusatz des Fungizids Kathon 893 erfindungsgemäß signifikant erhöht (C). Weiterhin erhöht der Zusatz des N-Formals Mar 71 (C) erfindungsgemäß die Stabilität einer Kombination aus Kathon 893 und dem Stabilisator Pyrion-Na (B).

Beispiel 3

Langzeitstabilität einer erfindungsgemäßen Additivmischung bei Lagerung bei erhöhter Temperatur

90% N-Formal Mar 71 wurden mit 10 % einer Mischung aus 24,5% Fungizid Kathon 893, 17,5% Stabilisator Pyrion-Na (40%ig in Wasser) und 58% Phenoxypropanolen gemischt, was eine klare, gelbe Lösung ergab. Die Lösung war nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur leicht trübe und wurde filtriert. Verschiedene Muster wurden bei -5 °C und 4 °C im Klarglas und bei 25 °C und 40 °C in Polyethylen über längere Zeit gelagert.

Ergebnis:

Nach 9 Wochen sind alle Muster unverändert klar gelb. Nach 12 Monaten Lagerung geringer gelber Niederschlag in unverändert klar gelber Lösung, beim 40 °C-Muster deutlich weniger Niederschlag als in den anderen Mustern.

Beispiel 4

Weitere Verbesserung der Stabilität der erfindungsgemäßen Zubereitungen durch gezielte kurzzeitige Wärmebehandlung

Es wurde eine Mischung (Muster A) aus 46,8 % Mar 71, 17 % Kathon 893, 13,4 % Pyrion-Na (40 % in Wasser) und 22,8 % 1,2-Propylen-glykol erhalten. Ein zweites Muster (Muster B) wurde wie Muster A gemischt, jedoch 1 Stunde lang auf 80 °C erwärmt. Die erfindungsgemäßen Muster A und B wurden jeweils bei Raumtemperatur und bei 40 °C 3 Monate lang gelagert.

Ergebnis:

Nach Lagerung bei Raumtemperatur bzw. 40 °C weist das Muster B jeweils einen deutlich geringeren Niederschlag als das Muster A auf. Eine kurzzeitige (hier 1 h) Erwärmung auf 80 °C wirkt sich positiv auf die Stabilität aus. Weiterhin führt die Lagerung bei 40 °C zur Senkung der leichten Trübungsneigung.

Beispiel 5

Verbesserung der Stabilität durch Wärmebehandlung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel/Lösungsvermittler

Es wurden die Versuche von Beispiel 4 wiederholt, jedoch unter Verwendung von 1-Methoxypropanol-2 statt 1,2-Propylenglykol. Die Muster A und B (Herstellung entsprechend Beispiel 4) wurden bei Raumtemperatur bzw. 40 °C über 3 Monate gelagert.

Ergebnis:

Die Muster A und B bestätigen das Ergebnis von Beispiel 4, dass sich sowohl die kurzzeitige Wärmebehandlung der Zubereitungen als auch die Lagerung bei erhöhter Temperatur positiv auf die Stabilität (hinsichtlich Ausfällungen) auswirken. Bei 1,2-Propylenglykol (Beispiel 4) ist jedoch die leichte Trübungsneigung der Muster geringer, verglichen mit dem in Beispiel 5 verwendeten 1-Methoxypropanol-2.

Beispiel 6

Besondere Stabilität von wasserfreien Additivmischungen

61 % einer am Rotationsverdampfer entwässerten Mischung aus N-Formal Grotan BK (69,1 Gew.-Teile) und Stabilisator Pyrion-Na 40%ig (13,9 Gew.-Teile) wurden mit 17 % Fungizid Kathon 893 und 22 % Lösungsmittel/Lösungsvermittler bei 45 °C homogen gerührt. Als Lösungsmittel/Lösungsvermittler wurden Phenoxyethanol, Phenoxypropanole, 1-Methoxypropanol-2, Dipropylenglykol bzw. Butyldiglykol verwendet. Man erhält in allen Fällen klar bis leicht opake homogene, stabile Zubereitungen.

Ergebnis:

N-Formal Grotan BK lässt sich mit Fungizid Kathon 893 zu einer stabilen Zubereitung kombinieren, wenn Stabilisator Pyrion-Na zugesetzt wird, Wasser entfernt wird und dafür bestimmte organische Lösungsmittel zugesetzt werden. Wegen ihrer besonders

geringen Tendenz zur Trübung erweisen sich Lösungen in Butyldi-glykol (vor Dipropylenglykol und 1-Methoxypropanol-2) als besonders geeignet.

Beispiel 7

Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additivmischungen im S&M-Boko-Test nach Einarbeitung in Kühlschmiermittel

Die folgenden drei Prüf-Additivmischungen wurden hergestellt:

- A 46,8 % Mar 71, 13,4 % Pyrion-Na (40%ig in Wasser), 17 % Kathon 893 und 22,8 % 1,2-Propylenglykol wurden gemischt und 3 Monate bei 40 °C gelagert, dann bei Raumtemperatur gelagert. Die Wirksamkeit des Prüfprodukts A wurde 3 Jahre nach Herstellung getestet.
- B Entspricht dem Prüfprodukt A mit dem Unterschied, dass nach Mischen der Bestandteile der Additivmischung das Muster 1 Stunde lang bei 80 °C gehalten wurde. Es wurde weiterhin 3 Monate bei 40 °C, dann bei Raumtemperatur gelagert. Die Wirksamkeit des Prüfproduktes B wurde 3 Jahre nach Herstellung getestet.
- C Entspricht in der Zusammensetzung den Prüfprodukten A und B, mit dem Unterschied, dass der Ansatz 1 Stunde lang bei 80 °C gehalten wurde und die Wirksamkeit mit einem derartig frisch hergestellten Prüfprodukt getestet wurde.

Die Prüfprodukte A, B bzw. C wurden in den unten angegebenen Konzentrationen in je 100 ml 4%iger verdünnter Lösung der von der Firma Castrol erhältlichen Kühlschmierstoffe Almasol EP bzw. Produkt 287/17-1 in Norderstedter Stadtwasser eingearbeitet. Als Wachstumskontrolle diente jeweils ein unkonserviertes Muster.

Zwei Tage nach der Einarbeitung der Konservierungsmittel wurden die Testansätze zum ersten Mal mit 1 ml einer Impflösung infiziert. Die Impflösung ist eine Abschwemmung der Keime (auf Nährböden kultiviert, anschließend adaptiert an wasserverdünnte Kühlschmierstoffe) und hat einen Titer von mindestens 10^7 Keimen pro ml. Die Beimpfung erfolgte mit Bakteriensuspension (Mischsuspension aus *Escherichia coli*, ATCC 11229, *Klebsiella pneumoniae*, ATCC 4352 und *Pseudomonas aeruginosa*, ATCC 15442), Pilzsuspension (*Fusarium oxysporum*, ATCC 62318) bzw. einer Mischsuspension aus Bakterien und Pilzen.

Die Testansätze wurden in der Folge zweimal wöchentlich beimpft und zweimal pro Woche auf Agarplatten ausgestrichen, wobei der erste Ausstrich unmittelbar nach der Neubeimpfung erfolgte. Die Beurteilung des mikrobiellen Wachstums der Ausstriche erfolgt nach einer dreitägigen Inkubation bei 25 °C. Negative Ausstriche wurden sicherheitshalber weitere 2 Tage beobachtet und nochmals beurteilt. Die Beurteilung der Konservierungswirkung der einzelnen Produktkonzentrationen erfolgt bezüglich der An- bzw. Abwesenheit von Bewuchs der einzelnen Ausstriche.

Kühlschmiermittel Almasol EP				
Castrol Mineralöl-basiert, aminaltig				
		Überstandene Impfcyclen bei Beimpfung mit:		
	Einsatz- konz.	Bakterien- Suspension	Pilz- Suspension	Misch- Suspension
	0	2	0	0
A	0,20%	>10	>12	9
	0,15%	6	>12	8
	0,10%	6	>12	8
B	0,20%	>10	>12	11
	0,15%	>10	>12	9
	0,10%	>12	>12	9
C	0,20%	>12	>12	10
	0,15%	>12	>12	9
	0,10%	>11	>12	9

Kühlschmiermittel Produkt 287/17-1				
Castrol synthetisch				
		Überstandene Impfcyclen bei Beimpfung mit:		
	Einsatz- konz.	Bakterien- Suspension	Pilz- Suspension	Misch- Suspension
	0	6	0	0
A	0,20%	>12	>12	10
	0,15%	>12	>12	9
	0,10%	>12	>12	9
B	0,20%	>12	>12	10
	0,15%	>12	>12	9
	0,10%	>11	>12	10
C	0,20%	>12	>12	10
	0,15%	>12	>12	10
	0,10%	>12	>12	10

Die konservierten Kühlschmiermittel zeigen optisch keine Unterschiede zum jeweiligen Blindwert (Kühlschmiermittel ohne Wirkstoff).

Die Wirksamkeit der 3 Jahre gelagerten und frisch angesetzten Zubereitungen gegen Bakterien und Pilze ist ausgezeichnet. Die Wirksamkeit im synthetischen Kühlschmiermittel ist etwas besser als im mineralöl-basierten Kühlschmiermittel. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass eine kontrollierte Wärmebehandlung (hier 1 Stunde bei 80...°C) die bakterizide Wirkung der Additivmischungen deutlich verbessert, und eine derart kurz wärmebehandelte Additivmischung zeigt praktisch keinen Wirkungsabfall auch bei langjähriger Lagerung bei Raumtemperatur. Insbesondere tritt keine Schädigung der Wirksamkeit durch die Lagerung bei 40 °C über drei Monate ein.

Der Vergleich der Beispiele A und B zeigt sich bei Anwendung im mineralöl-basierten Kühlschmiermittel die verbesserte bakterizide Wirksamkeit bereits nach einstündiger Erwärmung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf 80 °C.

Patentansprüche

1. Stabile mikrobizide Zusammensetzung, die
 - a) mindestens ein bakterizides N-Formal,
 - b) mindestens ein Fungizid und
 - c) mindestens einen Stabilisatorumfasst.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das bakterizide N-Formal ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Aminen, vorzugsweise Alkanolaminen, ist.
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bakterizide N-Formal ausgewählt ist aus 3,3'-Methylenbis-(5-methyloxazolidin) und 2,2',2''-(Hexahydro-1,3,5-triazin-1,3,5-triyl)triethanol.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Formal in einer Konzentration von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 90 Gew.-%, enthalten ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Fungizid ein Isothiazolon-Derivat ist.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Fungizid ausgewählt ist aus 2-Octyl-2H-isothiazolin-3-on, Benzisothiazolon, 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Fungizid in einer Konzentration von

0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, enthalten ist.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator ebenfalls mikrobizid wirkt.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator ausgewählt ist aus 2-Mercaptopyridin-N-oxid, Metall- oder Ammoniumsalzen (insbesondere das Natrium- und Zinksalz) von 2-Mercaptopyridin-N-oxid, Metallsalz-Komplexen von 2-Mercaptopyridin-N-oxid, 2,2'-Dithiobis(pyridin-N-oxid), 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Thiocyanomethyl-thiobenzothiazol, NaBrO₃ sowie Mischungen derselben.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator in einer Konzentration von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, enthalten ist.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Lösungsmittel und/oder Lösungsvermittler umfasst.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Alkohol, Ether, Glykol, Glykolmonoether, Glykoldiether, Polyol, Polyolmonoether, vollständig oder unvollständig verethertes Polyol und/oder Mischungen derselben umfasst.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, Propylenglykol-1,2, 1-Methoxypropanol-2, Butyldiglykol und Dipropylenglykol.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 35 Gew.-% und insbesondere weniger als 25 Gew.-% Lösungsmittel enthält.
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen oder mehrere Komplexbildner enthält.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner ausgewählt ist aus Phosphaten und Polyphosphaten, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitriloessigsäure, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure, Gluconsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Polyoxycarbonsäure, Tris(aminomethyl)phosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Ethylendiamindisuccinsäure, Ethylendiamindiglutarsäure, Iminodisuccinsäure, Polyasparginsäure und Methylglycindiessigsäure sowie Salzen der genannten Säuren.
17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein oder mehrere Korrosionsschutzmittel enthält.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Korrosionsschutzmittel ausgewählt ist aus Phosphonobutantricarbonsäure und ihren Salzen, Derivaten des Triazols, z.B. Benzotriazol und Methylbenzotriazol, 2,2'-[[(Methyl-1H-benzotriazol-1-yl)methyl]imino]bisethanol, N,N-Bis(2-ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzotriazol-1-methylamin und Carbonsäurederivaten, z.B. 5(oder6)-Carboxy-4-hexylcyclohex-2-en-1-octansäure.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere mikrobizide Wirkstoffe,

insbesondere O-Formale, Zusatzstoffe und/oder Hilfsstoffe enthält.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie in flüssiger, flüssig-viskoser oder pastöser Form vorliegt.
21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Konzentrat vorliegt.
22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer Gebrauchslösung vorliegt.
23. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22 in technischen Produkten, insbesondere Pflanzenschutzmitteln, Mitteln zur Behandlung von Saatgut, technischen Konservierungsmitteln, insbesondere Gebindekonservierungsmitteln, Kühlschmierstoffadditiven, Brennstoffadditiven, Desinfektionsmitteln, insbesondere schaumarmen Desinfektionsmitteln, Mitteln zur Bekämpfung von Schnittwunden, Parasiten und Pflanzen, Mitteln zur Behandlung von Pflanzenschnittwunden, Filmkonservierungsmitteln für den Außen- und insbesondere den Innenbereich, Desinfektionsmitteln in Bereichen, in denen mit verstärktem Pilzbefall zu rechnen ist, und Holzschutzmitteln.
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in Konzentrationen größer 0,01 Gew.-%, vorzugsweise größer 0,05 Gew.-% und insbesondere größer 0,10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des technischen Produktes, verwendet wird.
25. Verwendung nach Anspruch 23 oder Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19 getrennt voneinander, ins-

besondere zeitlich getrennt voneinander, in die technischen Produkte eingearbeitet werden.

26. Verwendung nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19 unter Wärmezufuhr eingearbeitet werden.
27. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten der Zusammensetzung unter Wärmezufuhr zueinander zugegeben werden.
28. Technisches Produkt, das eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 umfasst.

Zusammenfassung

Stabile mikrobizide Zusammensetzungen für technische Produkte,
die

- a) mindestens ein bakterizides N-Formal,
- b) mindestens ein Fungizid und
- c) mindestens einen Stabilisator

umfasst.